Journal of Water and Soil
Vol. 34, No. 1, March-April 2020, p. 195-207

نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)
جلد ۳۴، شماره ۱، فروردین - اردیبهشت ۱۳۹۹، ص. ۲۰۷-۱۹۵

تأثیر غلظت نانوذره و اندازه ذرات ماسه بر منحنی‌های انتقال و نگهداشت نانوذرات CMC-nZVI در محیط متخلخل اشباع

امیر صابری‌نصر[1]*- محمد نخعی[2]- محسن رضایی[3]- سید موسی حسینی[4]

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۶/۱۱
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۳۰

چکیده

فهم انتقال و نگهداشت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی (nZVI) در محیط زیرسطحی برای طراحی سیستم‌های تصفیه و احیای در محل آب‌های زیرزمینی ضروری است. در این مطالعه از آزمایش‌های اشباع ستون ماسه برای بررسی اثرات همزمان غلظت نانوذره و اندازه ذرات ماسه بر میزان انتقال و نگهداشت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پوشش داده شده با کربوکسی متیل سلولز (CMC-nZVI) استفاده شد. بدین منظور، ۱۲ آزمایش با ترکیبی از ۴ غلظت متفاوت نانوذره (C_0= ۱۰، ۲۰۰، ۳۰۰۰، ۱۰۰۰۰ mg/l) و سه اندازه ماسه (d= ۰/۳۵-۰/۵، ۰/۵-۱، ۱-۲ mm) صورت گرفت. غلظت نانوذره آهن در محلول خروجی از ستون و همچنین بر روی ماسه‌ها اندازه‌گیری شد. سپس، منحنی‌های رخنه (BTCs) و پروفیل‌های نگهداشت رسم شدند. نتایج نشان می‌دهد که پدیده راپینینگ و استرینینگ نقش مهمی را در کاهش انتقال نانوذرات با کاهش اندازه ماسه‌ها و افزایش غلظت، در مرحله تزریق نانوذره دارند. اما در مرحله فلاشینگ، (تزریق آب دیونیزه) نقش چاله حداقل انرژی ثانویه و نیروهای هیدرودینامیکی در انتقال موثرتر می‌شود و این عوامل سبب افزایش انتقال نانوذرات با کاهش اندازه ماسه در غلظت‌های بالای نانوذره (۱۰۰۰۰ mg/l و ۳۰۰۰) می‌گردد. برخلاف نتایج بدست آمده از سوسپانسیون‌های با غلظت بالا، نتایج پروفیل‌های نگهداشت در غلظت‌های پایین (۲۰۰ mg/l و ۱۰)، از تئوری فیلتراسیون کلوئید تبعیت می‌کند.

واژه‌های کلیدی: انتقال، اندازه ذرات ماسه، غلظت نانوذره، نانوذرات CMC-nZVI، نگهداشت

مقدمه

از میان آسیب‌های زیست‌محیطی، آلودگی منابع آب یکی از مهم ترین مواردی است که به علت توسعه بی‌رویه بشر، جهان امروز با آن دست به گریبان می‌باشد. در این بین، آب‌های زیرزمینی که مهم‌ترین قسمت منابع آب دنیا را شامل می‌شود، دارای اهمیت بیشتری است. در کشور ایران، افزایش مصرف آب، محدودیت‌های فزاینده و پرهزینه بودن توسعه منابع آب سطحی در سال‌های اخیر، منجر به فشارهای مضاعفی به منابع آب زیرزمینی شده است. در شرایط کنونی، بخش قابل ملاحظه‌ای از مصارف آب کشور، به‌خصوص در بخش شرب، توسط منابع آب زیرزمینی تأمین می‌گردد. از این رو، مدیریت بهینه این منابع از مهمترین مسائل قابل توجه در کشور ما می‌باشد.

امروزه، توسعه روز افزون شهرنشینی به خاطر افزایش جمعیت و همچنین دگرگون کردن محیط زیست بر حسب نیازهای متنوع بشر مثل تخریب بی‌رویه جنگل‌ها و مراتع، دفع فاضلاب‌های شهری و صنعتی، رهاسازی آلاینده‌های مراکز صنعتی و تجاری به اتمسفر، دفع زباله‌های شهری، عفونی، سمی و رادیواکتیو، استفاده از حشره‌کش‌ها، آفت‌کش‌ها و کودهای شیمیایی کشاورزی و غیره، سبب ورود آلاینده‌های مختلفی به منابع آبی زیرزمینی شده است. اگر بر مقدار این آلاینده‌ها کنترل مناسبی صورت نگیرد، به طوری‌که از حد ظرفیت میرایی طبیعی منطقه غیراشباع تجاوز کند، آلودگی آب زیرزمینی رخ می‌دهد. از روش‌های مختلفی برای پاکسازی مناطق آلوده استفاده می‌شود که می‌توان آن‌ها را به دو دسته کلی پاکسازی در محل و خارج از محل تقسیم کرد.

یکی از روش‌های اولیه و قدیمی برای تصفیه آب‌های زیرزمینی آلوده روش پمپاژ و تصفیه است. در این روش آب‌های زیرزمینی آلوده از طریق چاه‌ها یا ترانشه‌ها به سطح زمین (خارج از محل) پمپاژ می‌شود و سپس در سطح زمین با فرآیندهایی مثل زدودن هوا، جذب کربنی، راکتورهای بیولوژیکی یا رسوب‌گذاری شیمیایی تصفیه می‌شود. اما از آنجایی‌که اجرای عملیات پمپاژ و تصفیه (روش خارج از

---

۱ و ۲- به‌ترتیب دکتری و استاد هیدروژئولوژی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه خوارزمی تهران
(*-نویسنده مسئول: Email: Amirsaberinasr@yahoo.com)
۳- دانشیار هیدروژئولوژی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه شیراز
۴- استادیار مهندسی منابع آب، دانشکده جغرافیا، دانشگاه تهران

DOI: 10.22067/.v34i1.82623

محل) بسیار هزینه‌بـر و زمـان‌بـر اسـت، اسـتفاده از تکنولـوژی‌هـای پاکسازی در محل در حال افزایش است. استفاده از روش پاکسازی در محل، از صـفر در سـال‌هـای ۱۹۸۶-۱۹۸۲ بـه ۳۱٪ در سـال ۲۰۰۵ افزایش یافت. اما استفاده از روش پمپـاژ و تصـفیه، از حـدود ۸۰٪ در سال‌های قبل از ۱۹۹۲ به ۲۰٪ در سـال‌هـای ۲۰۰۵-۲۰۰۱ کـاهش یافت (۱).

از انواع روش‌های پاکسازی در محل می‌توان به سدهای واکنشی نفوذپـذیر[1]، پاکسـازی حرارتـی، اکسیداسـیون شـیمیایی و پاکسـازی بیولوژیکی اشاره کرد. این روش‌ها نیز اغلب نیازمند عملیات گسترده و طولانی مدتی هستند و در ضمن هزینه‌هـای اجرایـی آن‌هـا هـم بـه شدت بالاست (۲). برای مثال در روش تجزیه بیولوژیکی درجـا بـرای آلاینده‌های هیـدروکربنی، بـه صـورت محلـی میکروارگانیسـم‌هـا را افزایش داده و آن‌ها را تقویت می‌کنند تا این آلاینده‌هـا را بـه مـوادی بی‌ضرر مثل آب و دی اکسـید کـربن تجزیـه کننـد. اجـرای عملیـات تجزیه بیولوژیکی به منظور تصفیه آب به دلیـل دوره طـولانی مـدت برای ایجاد شـرایط پاکسـازی بهینـه و بـرای اینکـه میکـروب‌هـا بـا آلاینده‌های نامناسب سازگار شوند، معمولاً چندین سال زمان نیاز دارد. در این روش به تزریق پی در پی اکسیژن و مواد مغذی نیاز است (۲).

در سال‌های اخیر، روش جدیدی با اسـتفاده از نـانوذرات مختلـف برای پاکسازی و احیای در محل آبخوان‌ها (۳، ۴، ۵ و ۶) مورد استفاده قرار گرفته است. این نانوذرات هم به عنوان یـک کاهنـده شـیمیایی و هم به عنوان یک کاتالیزور برای کـاهش آلـودگی بـه کـار رفتـه‌انـد. استفاده از نانوذرات، به لحاظ افزایش نسبت سـطح بـه حجـم، باعـث می‌شود که سرعت واکنش‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یابـد و در پی آن راندمان حذف افزایش پیدا کند. علاوه بر این، اندازه کوچک و پوشش‌های سطحی جدیـد بـه دور نـانوذرات، سـبب مـی‌شـود کـه نانوذرات به منافذ ریز در محیط متخلخل نفوذ کنند و در آب زیرزمینی معلق بمانند و نسبت به ذرات بزرگتر، مسافت بیشتری را طی کـرده و بیشـتر در محـیط پراکنـده شـوند (۷). از نـانوذرات مختلفـی ماننـد اکسیدهای فلزی، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی، فیبرها و نانو لوله‌هـای کربنی و فلورین، میسل‌ها (ذرات کلوئیدی باردار آلـی)، فلـزات نجیـب مختلف (معمولاً در نـانوذرات دو فلـزی)، نـانوذرات مغناطیسـی و دی اکسید تیتانیم برای احیای آبخوان‌ها استفاده شده است. بـدون تردیـد، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی از پرکاربردترین نانوذرات بـرای پاکسـازی در محل آب‌های زیرزمینی هسـتند. مطالعـات آزمایشـگاهی گسـترده نشان داده‌اند که این نانوذرات، توانایی حذف طیف وسیعی از آلاینده‌ها را دارند. اما با وجود کاربرد فراوان نانوذرات در پاکسازی آب زیرزمینی، رفتار این ذرات، زمانی که به محیط رها می‌شوند، هنوز ناشناخته است (۸). از این رو، فهم نحوه حرکت، انتقال و سرنوشتشان در محیط برای طراحی سیستم پاکسازی بسیار مهم است. از سوی دیگر، نانوذراتی که برای پاکسازی استفاده نمی‌شوند نیز مـی‌تواننـد در طـول فرآینـدهای تولید، مصرف و دفع به صورت تصادفی وارد محـیط شـوند. ایـن نـانو مواد ممکـن اسـت وارد سیسـتم‌هـای آب آشـامیدنی یـا زمـین‌هـای کشاورزی شده و بنابراین سلامتی بشر و اکوسیستم را به خطر بیندازد. تاثیر عوامل مختلفی نظیر اندازه نانوذرات، اندازه لخته‌هـای نـانوذرات، شیمی سطح نانوذرات، شیمی سیال منفذی و سرعت سیال در انتقال و نگهداشت نـانوذرات آهـن صـفرظرفیتی در مطالعـات متعـددی مـورد مطالعه قـرار گرفتـه اسـت (۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲)، امـا تـأثیر انـدازه ذرات محیط و همچنین غلظت بالای نانوذرات (معمولاً برای اهداف تصـفیه درجای آب زیرزمینی، غلظت‌های g/l موررد استفاده قرار می‌گیرد) بـر مکانیسم‌های انتقال و نگهداشت این نـانوذرات کمتـر (۱۳، ۱۴ و ۱۵) مورد توجه قرار گرفته است. علاوه بر ایـن، انتقـال محـدود نـانوذرات آهن بدون پوشش در محیط‌های متخلخـل یکـی از موانـع اصـلی در کاربرد گسترده آنهـا بـرای احیـاء و پاکسـازی درجـای آب زیرزمینـی است(۱۶ و ۱۷). برخی از مطالعات نشان داده‌اند کـه نـانوذرات پایـدار شده با پلیمر نیز، زمانی که در کاربردهای صحرایی مورد استفاده قـرار می‌گیرند، در نزدیکی نقطه تزریق باقی می‌ماننـد (۱۸ و ۱۹)؛ بنـابراین درک مکانیسم‌های متعدد نگهداشتی که بـه توزیـع مکـانی نـانوذرات پایدار شده با پلیمر در محیط متخلخل نسبت داده مـی‌شـوند و نقـش اندازه ذرات محیط در چنین نگهداشتی بسیار مهم است.

بر اساس تئوری فیلتراسیون (۲۰ و ۲۱)، اگر همه عوامل موثر بـر انتقال نانوذرات ثابت نگهداشـته شـوند، افـزایش انـدازه ذرات محـیط می‌تواند منجر به کاهش در بازده اتصال (α) گردد. این مسئله به دلیل سطح ویژه کمتر برای ته‌نشینی در ذرات بزرگتر می‌باشد؛ اما فنـرات و همکاران (۱۳) نشان دادند که در تعلیق‌هـای غلـیظ غلظـت خروجـی nZVI با کاهش در اندازه ذرات محیط افزایش مـی‌یابـد. بـه عبـارت دیگر، تعلیق‌های غلیظ nZVI تصحیح شده با پلیمـر (> 30 mg/l) از تئوری فیلتراسیون تخطـی مـی‌کننـد. ایـن پدیـده بـه اثـر نیروهـای هیدرودینامیک (به‌ویژه برش سیال) بر لخته شدن و جدایش لخته‌ها و اتصال و انفصال آنها نسبت داده شده بود. پس از آنها، رایچودهـاری و همکاران (۱۴) اثر اندازه ذرات ماسـه (µm ۷۷۵، ۵۱۰، ۲۵۰ و ۱۵۰) و غلظت نانوذرات (mg/l ۱۷۰۰، ۳۵۰ و ۸۵) را بـر انتقـال و نگهداشـت CMC-nZVI در ستون ماسه بررسـی کردنـد. نتـایج نشـان داد کـه غلظت CMC-nZVI خروجی بـا ریزتـر شـدن انـدازه ذرات کـاهش می‌یابد. آنها چنین الگوی کاهشی را بر اساس پیوند شـیمیایی CMC با nZVI توجیه کردند. این محققـین اظهـار داشـتند کـه اگـر CMC همزمان با سنتز نانوذرات nZVI با آن پیوند دهـد (ماننـد پیونـد بـین CMC و nZVI در مطالعه خودشان) قویتر از زمـانی اسـت کـه ایـن پیوند بعد از تشکیل nZVI (مانند مطالعه فنرات و همکـاران) تشـکیل

1- Permeable Reactive Barrier

شود. بنابراین با توجه به اثر متفاوت اندازه ذرات محیط در تحقیقات مطرح شده، به مطالعات بیشتری در این زمینه نیاز است. هدف مطالعه حاضر ارزیابی تاثیر اثرات اندازه ذرات محیط و غلظت نانوذره بر رفتار انتقال و نگهداشت نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار شده با پلیمر در محیط متخلخل است تا بتوان پیش از انجام عملیات صحرایی پرهزینه به منظور پاکسازی، به درک صحیحی از مسئله انتقال و نگهداشت این ذرات در زیرزمین رسید.

مواد و روش‌ها

محیط متخلخل

برای محیط متخلخل از ذرات کوارتز (SiO_2) استفاده شد. این ذرات از سازند کوارتزیت رأسی در شمال شهر کرج بدست آمدند و پس از خردایش، با استفاده از الک‌های مختلف به اندازه‌های بین mm ۰/۲۹۷–۰/۵، mm ۱–۰/۵ و mm ۲–۱ تقسیم شدند. از آنجایی‌که وجود ناخالصی‌های آلی و فلزی روی بار سطحی محیط متخلخل تاثیرگذارند و موجب ته‌نشینی کلوئیدها و نانوذرات روی سطح ذرات محیط و تاثیر در انتقال و نگهداشت آنها در محیط می‌شوند (۲۲)، بنابراین به منظور تحت کنترل قرار دادن آزمایش‌ها و بررسی مناسب اثرات غلظت نانوذرات و همچنین اندازه ماسه‌ها بر نحوه انتقال نانوذرات، ماسه‌ها (ذرات کوارتز) ابتدا با آب شیر چند بار شسته شدند و در ادامه ۷۲ ساعت در اسید نیتریک ۱۰٪ و ۴۸ ساعت در اسید کلریدریک ۵٪ قرار گرفتند. در نهایت ماسه‌ها چندین مرتبه با آب دیونیزه شسته شدند و به مدت ۳ ساعت با دمای ۵۵۰ درجه در آون خشک شدند. پس از این مراحل و به منظور تعیین میزان خلوص، آنالیز XRF روی ذرات ماسه صورت گرفت که نتایج آن در جدول ۱ ارائه شده است. بر اساس این آزمایش مقدار SiO_2 ۹۹/۳۸ درصد تعیین گردید.

نانوذرات آهن صفر ظرفیتی و پوشش‌دار کردن آنها

در مطالعه حاضر از نانوذرات nanofer STAR، محصول شرکت NANOIRON s.r.o در جمهوری چک استفاده شده است. این نانوذرات به صورت پودر سیاه رنگ بوده و به دلیل وجود پوشش سطحی anorganic، در برابر اکسیداسیون سریع پایدارند. محصول مذکور حتی با وجود پوشش سطحی، دارای واکنش‌پذیری بالایی در آب می‌باشد.

برای پوشش‌دار کردن نانوذرات nZVI، ۳ گرم از محصول در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۱ میلی‌مولار $NaHCO_3$ ریخته شد و به مدت نیم ساعت با استفاده از High Shear Mixer در rpm ۲۰۰۰ هم زده شد تا لخته‌های موجود در حد ممکن شکسته شوند و بعد از آن به مدت یک ساعت در حمام التراسونیک قرار داده شد تا محلول آبکی همگنی با کمترین مقدار لخته و آگرگات تهیه شود. پلیمر نیز در ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۱ میلی‌مولار $NaHCO_3$ حل شد. سپس محلول آبکی و پلیمری به آرامی به یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری سه دهانه اضافه شدند که در دهانه میانی آن از یک همزن مکانیکی با دور rpm ۱۰۰ استفاده شده بود. نسبت پلیمر به nZVI ۲:۱ قرار داده شد. pH محلول در بالن سه دهانه به وسیله NaOH بین ۱۰–۹ ثابت شد و محلول به مدت ۱۴۴ ساعت در شرایط دمای محیط و فاقد اکسیژن هم زده شد.

تست FT-IR تکنیکی مناسب برای آنالیز مواد در آزمایشگاه و شناسایی پوشش‌های پلیمری می‌باشد (۲۳). با مقایسه سه طیف پلیمر، نانوذره بدون پوشش و نانوذره پوشش داده شده با پلیمر می‌توان به پوشش‌دار شدن نانوذره با پلیمر اطمینان حاصل نمود. با توجه به شکل ۱ به وضوح مشخص می‌گردد که در مقایسه با طیف نانوذره بدون پوشش، طیف نانوذره پوشش‌دار شده با کربوکسی متیل سلولز (CMC) دارای باندهای جذبی در cm^{-1} ۳۴۰۲، ۲۹۱۹، ۲۳۰۳، ۱۶۲۵، ۱۴۶۷، ۱۳۸۲ و ۱۰۰۵ است. وجود این باندها در طیف نانوذره پوشش‌دار شده نشان می‌دهد که پلیمر در سطح nZVI جذب شده است.

تصویر SEM[1] نانوذرات CMC-nZVI در شکل ۲ ارائه شده است که از آن برای مشخص نمودن مورفولوژی سطحی، اندازه ذرات و اطلاعات کلی درباره ترکیب نانوذرات استفاده می‌شود. همان‌گونه که در شکل ۲ دیده می‌شود، اندازه متوسط قطر نانوذرات nZVI پایدار شده در بازه ۵۰ تا ۶۰ نانومتر و ذرات به شکل خوشه‌های شیشه‌ای هستند. لخته شدن نسبی دیده شده در تصویر را نیز عمدتاً می‌توان به برهمکنش‌های مغناطیسی بین ذرات فلزی نسبت داد.

آزمایش‌های ستون

آزمایش‌ها در لوله شیشه‌ای از جنس پلکسی‌گلاس به طول cm ۳۰ و قطر cm ۲/۵ انجام شد. طرح پایلوت آزمایشگاهی[2] استفاده شده در این مطالعه در شکل ۳ نشان داده شده است.

قبل از هر آزمایش، تمام تجهیزات شامل ستون ماسه، شلنگ، ظروف و ... با اسید کلریدریک و آب دیونیزه تمیز شسته شدند و برای جلوگیری از آلودگی‌های احتمالی قبل از هر آزمایش، ماسه تازه به ستون وارد شد. در تمام آزمایش‌ها سعی شد تا محیط در حد ممکن فشرده شود که بدین منظور از ارتعاش و ضربه به جداره ستون استفاده شد (۱۴). از دو توری (با منافذ µm ۱۰۰) برای جلوگیری از جابجایی ماسه‌ها در دو انتهای ستون استفاده گردید.

1- Scanning Electron Microscopy
2- Experimental setup

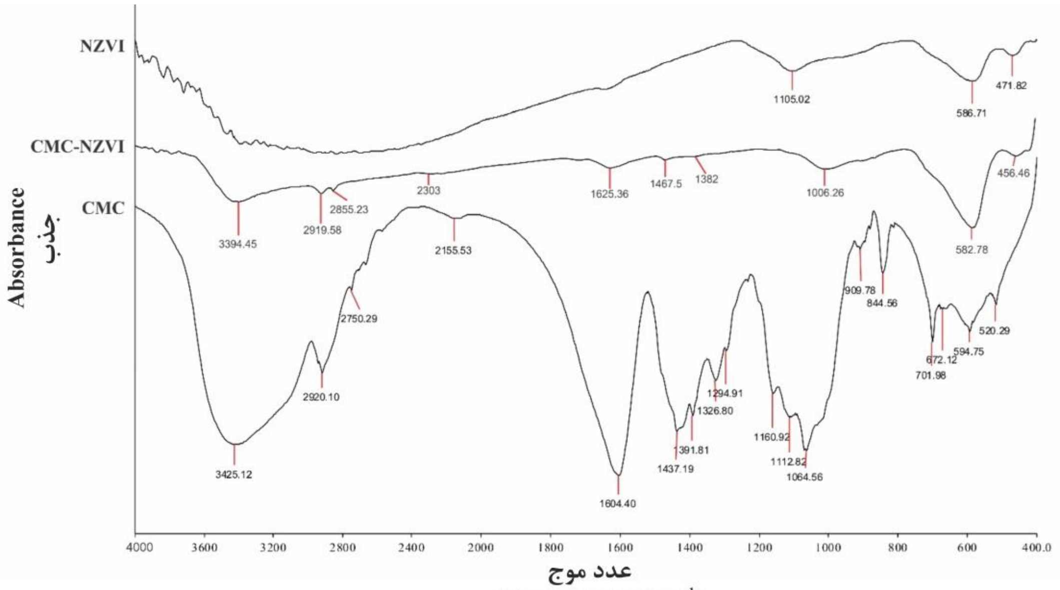
جدول ۱- آنالیز XRF از ماسه شسته شده با اسید

Table 1- The chemical composition of acid washed sand by XRF analyze

اکسیدهای اصلی Main Oxides	LOI	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3	P_2O_5	TiO_2	Cr_2O_3
درصد (٪) Percent (%)	0.23	99.38	0.12	<0.05	0.27	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05

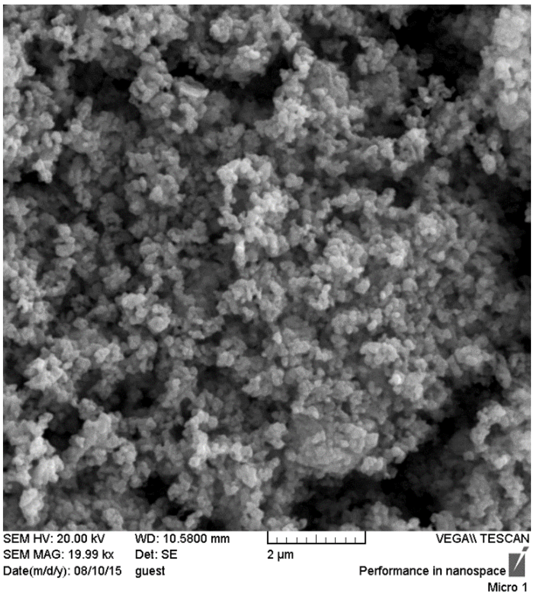
LOI: افت حرارتی

LOI: Loss of Ignition



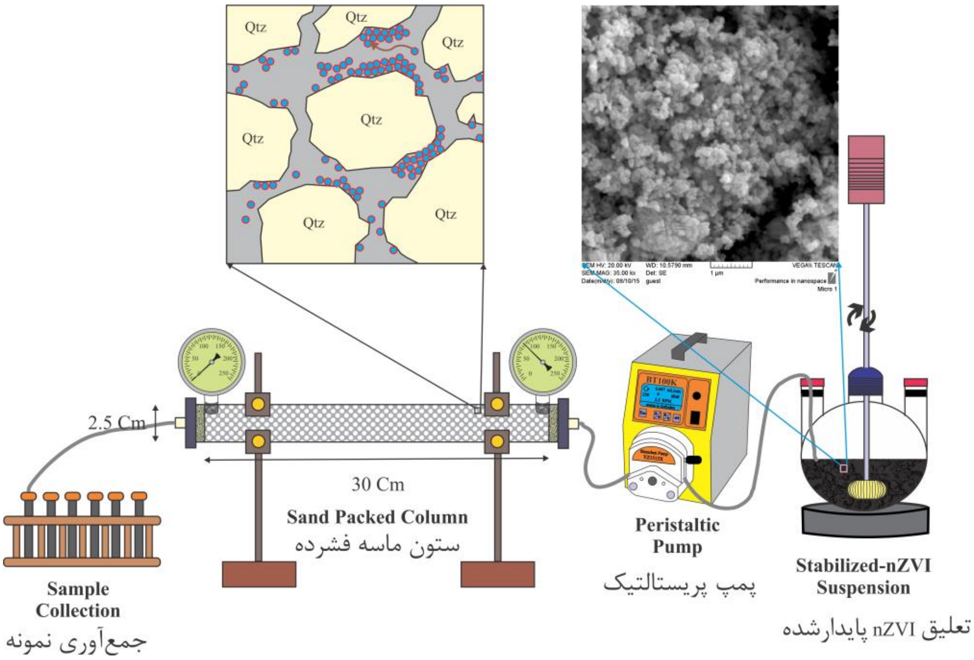
شکل ۱- طیف‌های تست FT-IR برای پلیمر، نانوذره بدون پوشش و نانوذره پوشش داده شده با پلیمر

Figure 1- FT-IR spectra of nZVI, CMC-nZVI and CMC



شکل ۲- تصویر SEM نانوذرات nZVI پوشش داده شده با CMC

Figure 2- SEM image of CMC-nZVI



شکل ۳- طرح شماتیک آزمایش‌های ستون
Figure 3- Schematic of column experiments

برای تزریق محلول زمینه و سوسپانسیون نانوذرات نیز پمپ پریستالتیک (Shenchen, China) به کار رفت. قبل از هر تزریق، سوسپانسیون به مقدار مورد نیاز رقیق شد و به مدت ۱۲۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار داده شد.

برای بررسی اثر غلظت نانوذره و اندازه ذرات ماسه بر انتقال و نگهداشت Polymer-nZVI، تعداد ۱۲ آزمایش با ترکیبی از ۴ غلظت نانوذره (۱۰، ۲۰۰، ۳۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ mg/l) و سه اندازه ذره ماسه (۲-۱، ۱-۰/۵ و ۰/۵-۰/۳۵ mm) انجام گردید. در هر آزمایش حداقل ۴ برابر حجم منافذ (۴ PVs)، محلول زمینه (محلول mM $NaHCO_3$ ۱) با سرعت جریان ثابت ۰/۰۰۰۶ m/s، ابتدا به محیط تزریق شد تا جریان به حالت پایدار برسد. سپس با استفاده از NaCl آزمایش ردیابی انجام گردید و غلظت کلر خروجی با روش تیتراسیون اندازه‌گیری شد. بدنبال آزمایش ردیابی، ۴ PVs محلول زمینه و بعد از آن ۴ PVs~ سوسپانسیون nZVI (۲۰۰ ml) (مرحله تزریق) به ستون تزریق شد. در نهایت برای تکمیل آزمایش ۶ PVs آب دیونیزه (مرحله فلاشینگ) به ستون پمپ گردید. خروجی ستون هر دو دقیقه جمع‌آوری و غلظت آهن در آن با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis و روش فنانترولین اندازه‌گیری شد. پس از هر آزمایش نیز ماسه‌های موجود در ستون به بخش‌های ۳ سانتی‌متری تقسیم و از ستون خارج شدند. این بخش‌ها در داخل ارلن‌های یکسانی ریخته شده و حجم ۵۰ میلی‌لیتر از آب دیونیزه و به همراه چند قطره اسید نیتریک (Ultrapure) به آنها افزوده شد. پس از انحلال کامل آهن، غلظت آهن در این نمونه‌ها نیز با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis و روش فنانترولین اندازه‌گیری شد.

تئوری فیلتراسیون کلوئید و مکانیسم‌های انتقال و نگهداشت

تئوری فیلتراسیون کلویید برای آنالیز کمی رسوب ذره نسبت به مکانیسم‌های مختلف انتقال (انقطاع[1]، رسوبگذاری ثقلی[2] و انتشار براونین[3]) به کار گرفته می‌شود. به بیانی دیگر، این تئوری موقعیت ذرات در یک محیط متخلخل را در دو مرحله متوالی نشان می‌دهد: انتقال از سیال به دانه‌های محیط و اتصال به دانه‌ها (۲۴). دو مرحله متوالی بیان شده، با بازده تماس منفرد–جمع‌کننده[4] و بازده اتصال[5] توصیف می‌شوند. بازده تماس منفرد–جمع‌کننده (η_0) (بدون بعد) بیان کننده فراوانی برخورد نانوذرات و ذرات محیط متخلخل است و بازده اتصال (α) (بدون بعد) هم نسبت برخورد بین نانوذرات و ذرات محیط است که منجر به اتصال می‌شود. بر اساس مطالعه برخی از محققین (۱۳، ۲۵ و ۲۶)، تئوری رایج انتقال (یعنی تئوری فیلتراسیون لایه تمیز[6] نمی‌تواند فرآیندهایی، مثل جدا شدن لخته‌ها، انفصال، بلاکینگ و راپینینگ را که در مکانیسم‌های انتقال و نگهداشت نانوذرات و

1- interception
2- Gravitational sedimentation
3- Brownian diffusion
4- single-collector contact efficiency
5- attachment efficiency
6- Clean bed filtration theory

کلوئیدها دخیل هستند، توجیه کنند. در این تئوری، نرخ اتصال یا ته‌نشینی نانوذرات روی سطح کالکتورها ثابت درنظر گرفته می‌شود. اما این فرضیه همیشه صادق نیست. با توجه به نتایج توفنکچی و الیملچ (۲۵)، تحت شرایط الکترواستاتیک دافعه، یک رویکرد ته‌نشینی دوگانه اتفاق خواهد افتاد. آنها نتیجه گرفتند که برخی از نانوذرات دارای یک نرخ ته‌نشینی سریع در چاله حداقل انرژی ثانویه و برخی دیگر دارای یک نرخ ته‌نشینی آهسته در چاله حداقل انرژی اولیه هستند. لازم به ذکر است که چاله حداقل انرژی اولیه، سد انرژی پتانسیلی دافعه و چاله حداقل انرژی ثانویه، سه ناحیه‌ای هستند که در نمودار فاصله جدایش در برابر منحنی انرژی برهمکنشی بین نانوذرات و کالکتور (ماسه) مشخص می‌شوند (۲۷ و ۲۸). ته‌نشینی نانوذرات در چاله حداقل انرژی ثانویه و اولیه به ترتیب به وجود همزمان برهمکنش‌های مطلوب و نامطلوب کلوئیدی – شیمیایی نسبت داده می‌شود. ته‌نشینی ذرات در غیاب انرژی‌های برهمکنش دافعه، مطلوب در نظر گرفته می‌شود؛ در صورتی که ته‌نشینی نامطلوب به مواردی که برهمکنش‌های دافعه‌ای کلوئیدی غالب باشد برمی‌گردد (۲۵).

پایدار کننده‌هایی نظیر کربوکسی‌متیل‌سلولز(CMC) دافعه‌های الکترواستاتیک و استریکی فراهم می‌کنند که می‌توانند منجر به سدهای انرژی بزرگتری برای ته‌نشینی در چاله حداقل انرژی اولیه گردد (۲۹). در نتیجه، لخته شدن و ته‌نشینی تحت یک چاله حداقل انرژی ثانویه کم عمق‌تر اتفاق می‌افتد که با تغییر شرایط شیمیایی محیط و یا به دلیل نیروی برشی و انرژی براونین، لخته شدن و ته‌نشینی ذرات در معرض جدا شدن لخته‌ها و انفصال قرار دارند (۲۸ و ۲۹).

نتایج و بحث

انتقال نانوذرات

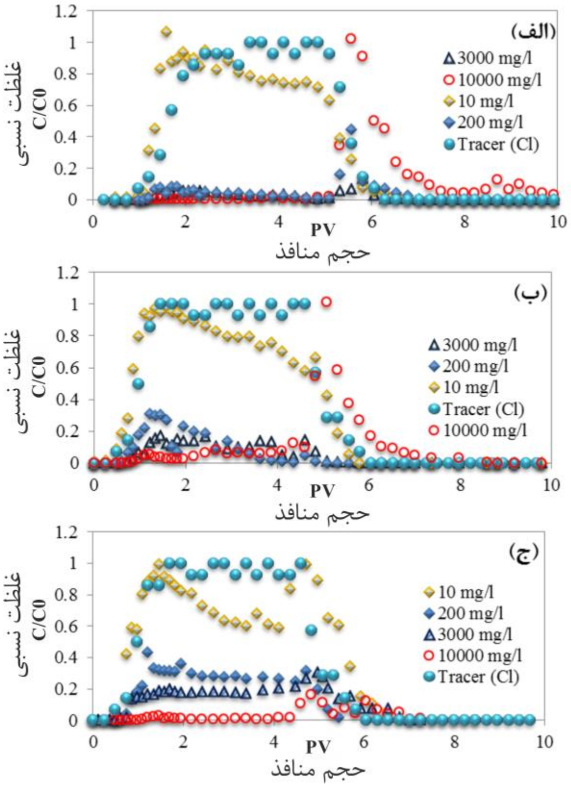
همان‌طوری‌که در بخش قبل بیان گردید، به منظور بررسی اثر غلظت نانوذره و اندازه ذرات ماسه بر انتقال و نگهداشت نانوذرات آهن تعداد ۱۲ آزمایش در سرعت جریان ثابت ۰/۰۰۰۶ m/s انجام شد. برای هر آزمایش، منحنی‌های رخنه به صورت غلظت آهن خروجی نرمالایز شده (C/C_0) به عنوان تابعی از حجم منافذ (PVs) (شکل ۴) رسم شدند. با توجه به شکل ۴، منحنی‌های رخنه در هیچ آزمایشی یکنواخت نیست که می‌توان آن را به حالت‌های مختلف پدیده‌های اتصال[1] و انفصال[2] در طول مسیر نسبت داد.

با توجه به شکل ۴، در صورتی که اندازه ذرات ماسه ثابت باشد، در زمان تزریق نانوذره (~۴ PVs) با افزایش غلظت نانوذره از ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر به ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، بیشینه غلظت نسبی (C/C0) در خروجی ستون کاهش می‌یابد. بیشینه منحنی رخنه در ماسه‌های ریز (۰/۲۹۷ –۰/۵ mm) با افزایش غلظت نانوذره از ۱۰ به ۲۰۰، ۳۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب از ۱ به ۰/۰۸۴، ۰/۰۵۵ و ۰/۰۲ می‌رسد. در ماسه‌های با اندازه متوسط (۰/۵ –۱ mm) این غلظت بیشینه با افزایش غلظت نانوذره به ترتیب از ۰/۹۸ به ۰/۳، ۰/۱۷ و ۰/۰۸ و در ماسه‌های درشت (۱ –۲ mm) از ۰/۹۹ به ۰/۴۳، ۰/۱۹ و ۰/۰۱۵ کاهش می‌یابد. این نتایج نشان می‌دهد که در طول زمان تزریق سوسپانسیون نانوذره به محیط، هرچه غلظت نانوذره افزایش یابد برخورد بین نانوذرات با یکدیگر و نانوذرات با ماسه‌ها بیشتر شده و بنابراین لخته شدن و اتصال ذرات به محیط نیز افزایش می‌یابد (۲۳) و این مسئله سبب کاهش انتقال نانوذرات در محیط متخلخل می‌گردد (۳۰). علاوه بر این، همان‌طوری که در منحنی‌ها مشاهده می‌گردد و با توجه به اعداد فوق‌الذکر، در زمان تزریق نانوذره، در صورت ثابت بودن غلظت نانوذره، با کاهش اندازه ماسه‌ها، بیشینه غلظت نسبی (C/C0) در خروجی ستون کاهش می‌یابد. این کاهش را می‌توان به سطح ویژه بیشتر ماسه‌های ریز (۰/۲۹۷ –۰/۵ mm) نسبت به ماسه‌های درشت‌تر (۰/۵ –۱ mm و ۱ –۲ mm) و احتمالاً پدیده استرینیگ[3] نسبت داد (۱۴). با افزایش سطح ویژه، سطح در دسترس برای ته‌نشینی نانوذرات افزایش می‌یابد؛ در نتیجه، بازده تماس منفرد–جمع‌کننده افزایش می‌یابد. پدیده استرینینگ نیز وابسته به قطر گلویی فضای منفذی است که به نوبه خود وابسته به اندازه ماسه‌ها می‌باشد (۱۴). با ریزتر شدن ماسه‌ها، قطر گلویی منافذ کاهش می‌یابد و لخته‌های موجود در سوسپانسیون، منافذ ورودی را مسدود می‌کنند و مانع عبور نانوذرات می‌شوند؛ در نتیجه انتقال نانوذرات کاهش می‌یابد.

نکته دیگری که در منحنی‌های رخنه ارائه شده در شکل ۴ دیده می‌شود این است که در طول زمان تزریق نانوذره، در اغلب منحنی‌ها بعد از تقریبا ۱ PVs، غلظت نسبی به بیشینه خود می‌رسد و بعد از آن به تدریج شروع به کاهش می‌کند. علت اصلی این مسئله را می‌توان به پدیده رایپنینگ[4] نسبت داد. پدیده رایپنینگ زمانی رخ می‌دهد که انرژی برهمکنش بین ذرات به صورت جاذبه باشد. در اثر این پدیده، ذرات ته‌نشین شده تمایل به جذب ذرات معلق را دارند. بنابراین این پدیده منجر به افزایش تدریجی در سنتیک اتصال[5] و درنتیجه افزایش بیشتر و بیشتر غلظت نانوذرات اتصالی می‌شود (۳۱). این پدیده در اثر افزایش تزریق نانوذره می‌تواند منافذ محیط متخلخل را به کلی مسدود کند.

1- Attachment
2- Detachment

3- Straining
4- Ripening
5- attachment kinetics



شکل ٤- منحنی‌های رخنه مشاهده شده از آزمایش‌های انتقال نانوذرات CMC-nZVI در سرعت منفذی m/s $٦×١٠^{-٤}$ و برای (الف) ماسه‌های ریز (٠/٢٩٧–٠/٥ mm) (ب) ماسه‌های متوسط (٠/٥–١ mm) و (ج) ماسه‌های درشت (١–٢ mm)

Figure 4- Experimental breakthrough curves for CMC-nZVI at different concentrations (10, 200, 3000, and 10,000 mg/l) and grain sizes (350 – 500, 500 – 1000, and 1000 – 2000 µm). Pore velocity was 0.0006 m/s

در منحنی‌های رخنه (شکل ۴)، پس از اتمام تزریق نانوذره و در لحظه ابتدایی شروع تزریق آب دیونیزه (ابتدای مرحله فلاشینگ که از PVs ۴~ تا PVs ۱۰~ است) یک پیک در غلظت نسبی خروجی مشاهده می‌گردد. با توجه به مطالعات اخیر (۲۶، ۳۲ و ۳۳) این پیک می‌تواند در اثر انفصال[1] نانوذرات به دلیل کاهش قدرت یونی محلول تزریق شده به ستون ماسه اتفاق بیفتد. بر اساس این مطالعات، زمانی که سوسپانسیون نانوذره به محیط تزریق می‌گردد، در اثر قدرت یونی بالای سوسپانسیون، که ناشی از حل شدن نمک پلیمری (Na-CMC) و آزاد شدن یون Na^+ در محلول آبکی نانوذره است، ذرات و لخته‌های نانو با اتصال ضعیفی روی سطح ماسه ته‌نشین می‌شوند و سبب کاهش تخلخل محیط می‌شوند. به بیانی دیگر، ذرات در چاله حداقل انرژی ثانویه (نیروهای DLVO) ته‌نشین می‌شوند. ته‌نشینی ذرات در چاله حداقل انرژی ثانویه برگشت‌پذیر بوده و با تغییر شرایط فیزیکی و شیمیایی امکان‌پذیر است. مکانیسم انفصال و برگشت‌پذیری در چنین شرایطی، در تحقیقات فرانکی و اوملیا (۲۸) و هان و اوملیا (۲۹) گزارش شده است. بنابراین زمانی که آب دیونیزه (قدرت یونی کم) به ستون وارد می‌شود، انفصال ذرات ته‌نشین شده در مرحله قبل (مرحله تزریق نانوذره) سبب ایجاد یک پیک ناگهانی در منحنی رخنه می‌گردد که این موضوع تخلخل محیط را تا حد زیادی به حالت قبل از تزریق نزدیک می‌نماید. با توجه به نمودارهای ارائه شده در شکل ۴، تا حدودی می‌توان گفت که ارتفاع و عرض این پیک با کاهش اندازه ذرات افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر با کاهش اندازه ذرات ماسه، حجم نانوذرات رها شده از سطح ماسه‌ها افزایش می‌یابد. مورد اخیر به‌خصوص در غلظت‌های بالای سوسپانسیون (۳۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) به وضوح قابل مشاهده است.

نگهداشت نانوذرات

مطالعه پروفیل‌های نگهداشت نانوذرات کمک زیادی به فهم رفتار انتقال آنها و پیش‌بینی سرنوشتشان می‌کند. نگهداشت نانوذرات،

1- Detachment

پتانسیل انتقال طولانی مدت آنها را تعیین خواهد کرد، بنابراین اطلاعات این پروفیل‌ها برای تعیین مقصد نهایی نانوذرات ضروری است. به منظور بررسی نگهداشت نانوذرات، بعد از تکمیل آزمایش‌های انتقال، محیط متخلخل به بخش‌های ۳ سانتی‌متری (۱۰ بخش) تقسیم شد و سپس مقدار نانوذره باقیمانده در این بخش‌ها با اسپکتروفتومتر و روش فنانترولین تعیین گردید. در نهایت، پروفیل‌های نگهداشت به صورت درصد آهن باقیمانده در برابر فاصله از ورودی ستون رسم شد (شکل ۵). با توجه به شکل ۵، نتایج را می‌توان در دو بخش غلظت پایین سوسپانسیون (۱۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و غلظت بالای سوسپانسیون (۳۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) بررسی نمود. در غلظت‌های پایین سوسپانسیون، در صورتی که اندازه ماسه‌ها ثابت باشد، با افزایش غلظت نانوذره مقدار نگهداشت نیز افزایش می‌یابد. در ضمن، در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، با کاهش اندازه ماسه‌ها، طبق تئوری فیلتراسیون کلوئید نگهداشت افزایش یافته است اما در غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر روند منظمی را شاهد نبودیم. مطالعات گذشته (۱۲، ۳۴) نشان داده‌اند که مقدار لخته‌شدن و آگلومره شدن در غلظت‌های پایین (mg/l ۳۰>) ناچیز است و انتقال از تئوری فیلتراسیون کلوئید تبعیت می‌کند. الیملچ و همکاران (۲۰) نیز بر اساس تئوری فیلتراسیون کلوئید نشان دادند که با افزایش ذرات محیط متخلخل، به دلیل کاهش سطح ویژه برای رسوبگذاری، بازده اتصال کاهش و بنابراین نگهداشت کاهش می‌یابد.

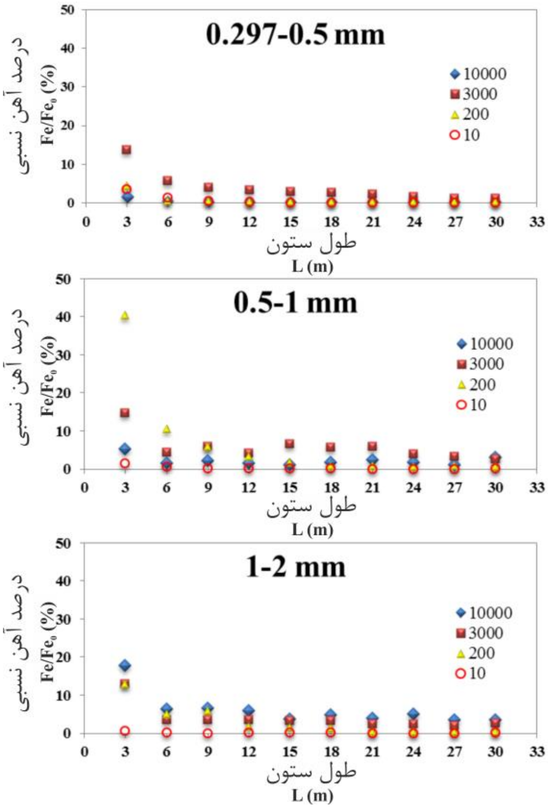
با این حال، زمانی که از غلظت بالای سوسپانسیون استفاده می‌گردد، نتایج متناقض می‌گردد. همان‌طوری که در شکل ۵ مشاهده می‌گردد، در یک اندازه ماسه ثابت (به غیر از mm ۲–۱) و در غلظت بالای سوسپانسیون، با افزایش غلظت نانوذره در سوسپانسیون مقدار نگهداشت کاهش می‌یابد. به علاوه، در یک غلظت سوسپانسیون ثابت، با کاهش اندازه ماسه به‌ویژه از ماسه متوسط به ریز مقدار نگهداشت نیز کاهش پیدا می‌کند. چنین شرایطی به دو دلیل می‌تواند رخ دهد: اولی رها شدن ذرات ته‌نشین شده در چاله حداقل انرژی ثانویه به دلیل تغییر شرایط شیمیایی محلول که در ماسه‌های ریزتر بیشتر از ماسه‌های درشت‌تر است و پیش‌تر در مورد آن صحبت شد، و دومی کاهش بازده اتصال در ماسه‌های ریزتر به دلیل تأثیر نیروهای هیدرودینامیکی روی نانوذرات. مطالعات فنرات و همکاران (۱۳ و ۳۵) نشان می‌دهد زمانی که از غلظت بالای نانوذره استفاده می‌شود با کاهش اندازه ذرات محیط متخلخل، بازده اتصال هم کاهش می‌یابد. آنها این مسئله را به اثر نیروهای هیدرودینامیکی روی آگلومره شدن[1] و شکستن آگلومره[2] و رسوبگذاری[3] و جداشدن[4] رسوب از ذرات محیط نسبت دادند. برای مثال، نیروی برش محلی سیال در منافذ محیط متخلخل می‌تواند روی آگلومره شدن و شکستن آگلومره تأثیر گذارد. آنها بیان کردند که در یک سرعت ثابت، هرچه متوسط قطر ذرات محیط کوچکتر باشد، نیروی برش ظاهری در منافذ بیشتر است. این نیروی برش، شکستن آگلومره‌ها را بالا می‌برد. در نتیجه برای لایه‌های با خصوصیات جذب مشابه در قدرت یونی و سرعت منفذی ثابت، اندازه آگلومره‌های پایدار، در منافذ محیط متخلخل با اندازه ذرات ریزتر کوچکتر از منافذ با اندازه ذرات درشت‌تر است؛ زیرا، نیروی برش محلی در این منافذ بیشتر است. همچنین، هرچه اندازه آگلومره‌ها کوچکتر باشد، نانوذرات مسافت بیشتری را طی می‌کنند. بنابراین با کوچکتر شدن اندازه ذرات محیط، انتقال نانوذرات افزایش می‌یابد. علاوه بر این، نیروی برش سیال می‌تواند روی رسوبگذاری و جداشدن رسوب از ذرات محیط نیز تأثیر گذارد. زمانی که ذرات محیط متخلخل بزرگتر باشند، گشتاور کششی هیدرودینامیکی[5] که روی آگلومره‌های رسوب کرده عمل می‌کند، کمتر است و گشتاور اتصال[6]، ناشی از چاله حداقل ثانویه (نیروهای DLVO)، توسط نیروی برش سیال بی‌تأثیر می‌شود. بنابراین، در یک اندازه آگلومره ثابت، احتمال جدا شدن رسوب از ذرات محیط، برای ذرات ریزتر بیشتر از ذرات درشت‌تر است. که این مسئله نیز نشان می‌دهد، با کوچکتر شدن اندازه ذرات محیط، انتقال نانوذرات افزایش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، اثر اندازه ماسه‌ها و غلظت نانوذرات در انتقال و نگهداشت نانوذرات CMC-nZVI در محیط متخلخل اشباع مورد مطالعه قرار گرفت. در طول زمان تزریق نانوذره و زمان فلاشینگ رفتار انتقال و نگهداشت متفاوتی بر نانوذرات CMC-nZVI حاکم بود. در طول زمان تزریق، انتقال نانوذرات CMC-nZVI از تئوری فیلتراسیون کلوئید تبعیت می‌کرد. به عبارت دیگر با کاهش اندازه ذرات ماسه، انتقال نانوذرات حتی در تعلیق‌های (سوسپانسیون‌های) غلیظ، به دلیل مکانیسم‌های مهم نگهداشت نظیر استرینینگ، راپینینگ و ته‌نشینی در چاله حداقل انرژی ثانویه کاهش یافت. اما در طول زمان فلاشینگ (مرحله پس از تزریق نانوذره) انتقال نانوذرات از تئوری فیلتراسیون کلوئید تخطی کرد. با تغییر در شرایط شیمیایی محلول ورودی در این زمان (تزریق آب دیونیزه)، حجم زیادی از نانوذرات ته‌نشین شده در مرحله قبل (تزریق نانوذره)، رها می‌شوند. این موضوع نشان می‌دهد که رها شدن نانوذرات در مرحله بعد از

1- Agglomeration
2- Disagglomeration
3- Deposition
4- Detachment
5- Hydrodynamic drag torque
6- Attachment torque

تزریق سوسپانسیون نانوذرات باید در مسائل صحرایی به شدت مورد توجه قرار گیرد. به نظر می‌رسد که اثر این پدیده، در ماسه‌های ریزتر و در غلظت بالای نانوذرات برجسته‌تر باشد، به طوری که منجر به افزایش بیشتر انتقال نانوذرات در محیط متخلخل اشباع می‌گردد. بنابراین، در طراحی یک سیستم تصفیه مبتنی بر نانوذرات CMC-nZVI، این پدیده باید مدنظر قرار گیرد تا هزینه‌های کلی تصفیه درجای آب‌های زیرزمینی در مناطق آلوده تقلیل یابد. در نتیجه، به طور کلی و با توجه به منحنی‌های رخنه و پروفیل‌های نگهداشت نانوذرات CMC-nZVI می‌توان اظهار داشت که در استفاده از غلظت‌های بالای نانوذرات (در حد g/l) که عمدتاً برای تصفیه درجای آب زیرزمینی مورد استفاده قرار می‌گیرند، کاهش اندازه ماسه‌ها موجب کاهش نگهداشت و در نتیجه افزایش انتقال آنها می‌گردد.



شکل ۵- پروفیل‌های نگهداشت حاصل از آزمایش‌های انتقال نانوذرات CMC-nZVI

Figure 5- the retention profiles of CMC-nZVI column experiments

منابع

1- U.S. EPA. 2008. FY 2007 Superfund Annual Report. Building on Success: Protecting Human Health and the Environment.EPA 540-R-08-003. Washington, DC:U.S. Environmental Protection Agency. Available: www.epa.gov/superfund/accomp/pdfs/sf_annual_report_2007.pdf [accessed 20 October 2009].

2- Jiemvarangkul P. 2012. Nanoparticles for Nonaqueous-phase liquids (NAPLs) Remediation. A Dissertation presented to the graduate and research committee of Lehigh University in candidacy for the degree of Doctor of Philosophy in Environmental Engineering.

3- Comba S., Di Molfetta A., and Sethi R. 2011. A Comparison Between Field Applications of Nano-, Micro-, and Millimetric Zero-Valent Iron for the Remediation of Contaminated Aquifers. Water Air and Soil Pollution 215: 595–607.

4- Mueller N.C., Braun J., Bruns J., Černík M., Rissing P., and Rickerby Nowack B. 2012. Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe. Environmental Science and Pollution Research 19: 550–558.

5- He F., Zhao D., and Paul C. 2010. Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones. Water Research 44: 2360–2370.

6- Wei Y.T., Wu S.C., Chou C.M., Che C.H., Tsai S.M., and Lien H.L. 2010. Influence of nanoscale zero-valent iron on geochemical properties of groundwater and vinyl chloride degradation: A field case study. Water Research 44: 131–

140.
7- Karn B., Kuiken T., and Otto M. 2009. Nanotechnology and in Situ Remediation: A Review of the Benefits and Potential Risks. Environmental Health Perspectives 117(12): 1823-1831.
8- Seymour M. 2012. Transport of Engineered Nanomaterials in Porous Media: Groundwater Remediation Application and Effects of Particle Shape. A Thesis Presented to the Faculty of the Graduate College at the University of Nebraska in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Environmental Engineering.
9- He F., Zhang M., Qian T., and Zhao D. 2009. Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modeling. Journal of Colloid and Interface Science 334: 96–102.
9- Shi J., Wang J., Wang W., Teng W., and Zhang W. 2019. Stabilization of nanoscale zero-valent iron in water with mesoporous carbon (nZVI-MC). Journal of Environmental Sciences. doi:10.1016/j.jes.2019.02.010.
10- Yu Z., Hu L., Lo I.M.C., 2018. Transport of the arsenic (As)-loaded nano zero-valent iron in groundwater-saturated sand columns: Roles of surface modification and As loading. Chemosphere. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.10.125.
11- Dong H., and Lo I.M.C. 2014. Transport of Surface-Modified Nano Zero-Valent Iron (SM-NZVI) in Saturated Porous Media: Effects of Surface Stabilizer Type, Subsurface Geochemistry, and Contaminant Loading. Water Air Soil Pollut 225: 2107.
12- Saleh N., Kim H.J., Phenrat T., Matyjaszewski K., Tilton R.D., and Lowry G.V. 2008. Ionic strength and composition affect the mobility of surface-modified Fe0 nanoparticles in water-saturated sand columns. Environmental Science & Technology 42: 3349–3355.
13- Phenrat T., Kim H.J, Fagerlund F., Illangasekare T., and Lowry G.V. 2010. Empirical correlations to estimate agglomerate size and deposition during injection of a polyelectrolyte-modified Fe0 nanoparticle at high particle concentration in saturated sand. Journal of Contaminant Hydrology 118: 152-164.
14- Raychoudhury T., Tufenkji N., and Ghoshal S. 2014. Straining of polyelectrolytestabilized nanoscale zero valent iron particles during transport through granular porous media. Water Research 50: 80-89.
15- Soares A., Ramos S., Albergaria T., and Delerue-Matos C. 2018. Green zero valent iron nanoparticles dispersion through a sandy column using different injection sequences. Science of the Total Environment 637–638: 935–942.
16- Zhu K., and Chen C. 2019. Application of nZVI and its composites into the treatment of toxic/radioactive metal ions. Emerging Natural and Tailored Nanomaterials for Radioactive Waste Treatment and Environmental Remediation- Principles and Methodologies, 281–330. doi:10.1016/b978-0-08-102727-1.00006-6.
17- Laumann S., Micic V., Lowry G.V, and Hofmann T. 2013. Carbonate minerals in porous media decrease mobility of polyacrylic acid modified zero-valent iron nanoparticles used for groundwater remediation. Environmental Pollution 179: 53-60.
18- Johnson R.L., Nurmi J.T., Johnson G.S.O., Fan D.M., Johnson R.L.O., Shi Z.Q., Salter-Blanc A.J., Tratnyek P.G., and Lowry G.V. 2013. Field-Scale transport and transformation of carboxymethylcellulose-stabilized nano zero-valent iron. Environ. Sci. Technology 47(3): 1573-1580.
19- Su C.M., Puls R.W., Krug T.A., Watling M.T., O'Hara S.K., Quinn J.W., and Ruiz N.E. 2013. Travel distance and transformation of injected emulsified zerovalent iron nanoparticles in the subsurface during two and half years. Water Research 47(12): 4095-4106.
20- Elimelech M., Gregory J., Jia X., and Williams R. 1995. Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modeling, and Simulation, Butterworth-Heinemann, Boston.
21- Tufenkji N., Miller G.F., Ryan J.N., Harvey R.W., and Elimelech M. 2004. Transport of cryptosporidium oocysts in porous media: role of straining and physicochemical filtration. Environmental Science & Technology 38: 5932-5938.
22- Litton G.M., and Olson T.M. 1996. Particle size effects on colloid deposition kinetics: evidence of secondary minimum deposition. Colloids and Surfaces, A, Physicochemical and Engineering Aspects 107: 273-283.
23- Wang Y., Dave R.N., and Pfeffer R. 2004. Polymer coating/encapsulation of nanoparticles using a supercritical anti-solvent process. The Journal of Supercritical Fluids 28: 85-99.
24- Elimelech M., and O'Melia C.R. 1990. Kinetics of deposition of colloidal particles in porous media. Environmental Science & Technology 24: 1528-1536.
25- Tufenkji N., and Elimelech M. 2004. Deviation from the Classical Colloid Filtration Theory in the Presence of Repulsive DLVO Interactions. Langmuir 20(25): 10818-10828.
26- Torkzaban S., Bradford S. A., Wan J., Tokunaga T., and Masoudih A. 2013. Release of Quantum Dot Nanoparticles in Porous Media: Role of Cation Exchange and Aging Time. Environmental Science & Technology 47: 11528−11536.
27- Lin D., Tian X., Wu F., and Xing B. 2010. Fate and Transport of Engineered Nanomaterials in the Environment. Journal of Environmental Quality 39: 1896-1908.
28- Franchi A., and O'Melia C.R. 2003. Effects of natural organic matter and solution chemistry on the deposition and reentrainment of colloids in porous media. Environmental Science & Technology 37(6): 1122-1129.

29- Hahn M.W., and O'Melia C.R. 2004. Deposition and reentrainment of Brownian particles in porous media under unfavorable chemical conditions: some concepts and applications. Environmental Science & Technology 38(1): 210-220.
29- Street A., Sustich R., Duncan J., Savage N., (Edts). 2014. Nanotechnology Applications for Clean Water: Solutions for Improving Water Quality (Micro and Nano Technologies). Burlington: William Andrew (Elsevier Science).
30- Hosseini S.M., and Tosco T. 2013. Transport and retention of high concentrated nano-Fe/Cu particles through highly flow-rated packed sand column. Water Research 47: 326-338.
31- Tosco T., Papini M.P., Viggi C.C., and Sethi R. 2014. Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review. Journal of Cleaner Production 77: 10-21.
32- Godinez I.G., and Darnault C.J.G. 2011. Aggregation and transport of nano-TiO_2 in saturated porous media: Effects of pH, surfactants and flow velocity. Water Research 45: 839-851.
33- Li Z., Sahle-Demessie E., Hassan A.A., Sorial G.A., 2011. Transport and deposition of CeO_2 nanoparticles in water-saturated porous media. Water Research 45: 4409-4418.
34- Saleh N. 2007. An Assessment of Novel Polymeric Coatings to Enhance Transport and In situ Targeting of Nanoiron for Remediation of Nonaqueous. Carnegie Mellon University, Pittsburgh.
35- Phenrat T., Kim H., Fagerlund F., Illangasekare T., Tilton R.D., and Lowry G.V. 2009. Particle size distribution, concentration, and magnetic attraction affect transport of polymer-modified Fe0 nanoparticles in sand columns. Environmental Science and Technology 43: 5079-5085.

Journal of Water and Soil
Vol. 34, No. 1, March-April 2020, p. 195-207

نشریه آب و خاک (علوم و صنایع کشاورزی)
جلد ۳۴، شماره ۱، فروردین – اردیبهشت ۱۳۹۹، ص. ۲۰۷-۱۹۵

The Effect of Particle Concentration and Sand Grain Size on Transport Breakthrough Curves and Retention Profiles of CMC-nZVI Particles in Saturated Media

A. Saberinasr[1]*- M. Nakhaei[2]- M. Rezaei[3]- S.M. Hosseini[4]
Received: 02-09-2019
Accepted: 20-01-2020

Introduction: nZVI particles are strong reducing agents, capable of degradation and detoxification of a wide range of organic and inorganic pollutants in contaminated aquifers. Understanding the transport and retention of these nanoparticles in subsurface environments is required for treatment systems and in situ groundwater remediation. During the last decade, several studies have been conducted to investigate the effect of different physicochemical conditions on the transport and retention of nZVI in saturated porous media. This study aimed to evaluate the effect of sand grain size and nanoparticle concentration on fundamental processes governing CMC-nZVI nanoparticle transport and retention in saturated porous media.

Materials and Methods: nZVI (NANOFER STAR, NANOIRON, s.r.o. Czech Republic was employed in this study. To prepare CMC-nZVI, nanoparticle, suspension and polymer solution was added by the relative dose of CMC to nZVI mass 1:2, in a 250-ml flask reactor. pH was fixed at 9.5 by NaOH and the solution was mixed for 144 h under ambient temperature condition at the absence of oxygen. Quartz sands with ~ 99.38% SiO_2 and 0.27 Fe_2O_3 based on XRF analysis, was used as the porous medium. The experiments were conducted using a cylindrical Plexiglas column 30 cm in length and 2.5 cm in inner diameter. In order to capture the effect of particle concentration and grain size, 12 tests were conducted with four different concentrations (C = 10, 200, 3000, 10000 mg/l) and three sizes of grain (dc = 0.297–0.5 mm, 0.5–1 mm, 1–2 mm). In each test, ~4 PVs of nZVI suspension were introduced into the columns and to complete the test, ~6 PVs of deionized water were flushed. The column effluent was collected every 2 min and analyzed for total Fe using UV-Vis. The normalized effluent iron concentration (C/C0) for each transport test was plotted as a function of pore volumes. The spatial distributions of retained CMC-nZVI in the sand columns were determined to right after the breakthrough experiment. The quartz sand in each column was carefully excavated in ~3 cm increments, transferred into 50 mL vials and analyzed for total Fe. The concentration of retained CMC-nZVI in all the sand columns was also plotted as a function of travel distance.

Results and Discussion: The breakthrough curves indicate that both grain size and nanoparticle concentration had a relevant impact on CMC-nZVI mobility, even if the influence of nanoparticle concentration was more evident. In all experimental conditions, the BTCs were not symmetrical, which indicates that attachment and detachment phenomena occurred in different modes. The breakthrough curves can be interpreted in two steps: injection and flushing times. The maximum relative concentration (C/C0) decreased, during injection time, for three different grain sizes while influent concentration increased from 10 to 10,000 mg/L, which can be attributed to the increase in particle-particle interaction (aggregation) and particle-sand interaction (attachment). The breakthrough curves, after the initial increase, showed a strong decline, which is a clear indication of the ripening phenomenon. This phenomenon affected the porous medium properties such as porosity and hydraulic conductivity. Moreover, At higher influent CMC-nZVI concentration, Na^+ ion and subsequently ionic strength increases because of higher doses of Na-CMC. As a result, aggregation and deposition will occur under a shallower secondary energy minimum well, that they are reversible. At the same nZVI concentrations, the breakthrough curve decreased by a decrease in grain size. Decreases in grain size can lead to an increase in surface area, decrease in pore throat size; and consequently, retention of nanoparticles by straining phenomena. However, another behavior was governed during the flushing time. During the flushing time, a narrow sharp increase in C/C0 was observed called flushing peak. In this study, CMC-nZVI aggregates

1 and 2- Ph.D. and Full Professor, Department of Applied Geology, Faculty of Earth Sciences, Kharazmi University of Tehran, Tehran, Iran, respectively.
(*- Corresponding Author Email: Amirsaberinasr@yahoo.com)
3- Associate Professor, Faculty of Earth Sciences, Shiraz University, Shiraz, Iran
4- Assistant Professor, Natural Geography Department, University of Tehran, Tehran, Iran
DOI: 10.22067/.v34i1.82623

deposited onto surfaces of sands due to secondary energy minimum were eventually released during the flushing period of the column with DI water. The results suggest that the grain size and particle concentration can have a positive effect on this peak. The results of retention profiles demonstrate that the CMC-nZVI retention in low concentration (10 mg/L) is consistent with filtration theory; whiles the highly concentrated polymer-modified nZVI dispersions (especially 3000 and 10000 mg/l) contradicts filtration theory. Based on filtration theory (Elimelech et al. 1995; Tufenkji et al. 2004), if all factors affecting the transport of colloids are kept constant, grain size increase can lead to a decrease in surface area and attachment efficiency (α). The contradiction at high concentration can be explained by considering the effect of hydrodynamic forces (especially fluid shear) on agglomeration and disagglomeration and deposition and detachment. The size of stable aggregates formed in the pores of finer sands is smaller than when they are formed in the pores of larger sands because the magnitude of local shear is higher for narrower pores. This led to decreased retention in finer sand.

Conclusion: The results of this research show that during the injection time, ripening and straining phenomena are key retention mechanisms of nanoparticles by decreasing the sand size and increasing particle concentration. While during the flushing time, secondary energy minima and hydrodynamic forces play critical roles in the deposition and transport mechanisms of CMC-nZVI. At high particle concentration (3000 and 10000 mg/l), these factors can lead to an increase in nanoparticle mobility by decreasing sand size. However, the results of retention profiles were consistent with colloid filtration theory at low particle concentration (10 and 200 mg/l).

Keywords: CMC-nZVI Particles, Particle Concentration, Retention, Sand Grain Size, Transport